The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	STUDIES ON CONTROL OF COORDINATION STRUCTURE IN GROUP Ⅷ TRANSITION METAL COMPLEXES WITH ORGANIC LIGANDS
Author(s)	大喜多, 健三
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/38822
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【3】

氏　　名	大喜多　健　三（おおきた　けんぞう）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学　位　記　番　号	第　11338　号
学位授与年月日	平成6年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科応用化学専攻
学　位　論　文　名	STUDIES ON CONTROL OF COORDINATION STRUCTURE IN GROUP Ⅷ TRANSITION METAL COMPLEXES WITH ORGANIC LIGANDS（第Ⅷ族遷移金属－有機配位子錯体における配位立体構造の制御に関する研究）
論　文　審　査　委　員	（主査） 教　授　池田　功 教　授　米山　宏　　教　授　足立　吟也　　教　授　永井　利一 教　授　野村　正勝　　教　授　松林　玄悦

論　文　内　容　の　要　旨

本論文は，有機遷移金属化合物における配位子間相互作用の解析と，それに基づく立体認識の機構の解明を目的として，有機パラジウムおよびルテニウム錯体の配位立体構造，特にジアステレオマー生成の選択性について検討したもので，緒論，本論6章，結論からなっている。

緒論では本研究の背景，目的，および概要を述べている。

第1章では，C_2 対称ビス（オキサゾリン）を配位子に持つ π-アリルパラジウム錯体を合成し，構造について調べている。その結果，ビス（オキサゾリン）パラジウムカチオンが，これまで困難であった非対称 π-アリル基の不斉認識に非常に有効であることを明らかにしている。さらに，1-トリメチルシリルアリル錯体は，一般的に立体的には不利である *anti* 体が高選択的に得られることを示している。

第2章では，一連の（キレートホスフィン）ルテニウム（II）スチレン錯体を合成し，結晶中および溶液中での構造を決定している。さらにホスフィンのコンホメーション変換とスチレンの面選択について考察し，ホスフィンのedge-face配向の重要性を示している。

第3章では，（キレートホスフィン）ルテニウム（II）スチレン錯体において，異なる配位子の芳香族環の間に存在する π-水素結合（edge-to-face 相互作用）の重要性を見いだしている。

第4章では，ルテニウム（II）スチレン錯体の相対安定性を調べ，置換基効果が異常に低いこと，すなわち（キレートホスフィン）ルテニウム種がきわめて低い求電子性を持つことを明らかにしている。

第5章では，（キレートホスフィン）ルテニウム（II）スルフィド錯体の立体化学的挙動を低温でのNMR測定により検討し，硫黄上の立体化学の反転とキレート環のコンホメーション変換について考察している。

第6章では，パラジウムおよび白金のテトラキスピラゾリルボレート錯体を合成し，その構造について検討している。特に π-アリル白金2核錯体の結晶中および溶液中での構造を詳細に検討し，コンホメーション異性体間の溶液中での素早い相互変換の存在を見いだしている。

結論では以上の研究結果を総括し，それらの有機金属化学における重要性，特に，より効率的な立体選択的触媒系の開発への寄与について言及している。

論文審査の結果の要旨

これまで，有機遷移金属化合物を鍵とする合成反応系の開発について数多く報告されているが，それらの系の反応性や選択性に関連して有機金属錯体の構造に注目した研究はそれほどなされていない。本論文は，有機遷移金属化合物における立体認識の機構の解明を目的として，有機パラジウムおよびルテニウム錯体の配位立体構造の制御について検討した研究をまとめたもので，その主な成果を要約すれば次のとおりである。

(1) C_2 対称ビス（オキサゾリン）パラジウム（II）カチオンを用い，これまで困難であった非対称 π-アリル基の不斉認識を有効に行う系の構築に成功している。さらにその認識の機構について解明している。

(2) キレートホスフィンを配位子に持つ，一連のルテニウム（II）スチレン錯体を合成し，固体中および溶液中での構造を明らかにしている。さらに，ホスフィン配位子の芳香族環の edge-face 配向とスチレン配位子の面選択との間の密接な関係を見いだしている。

(3) （キレートホスフィン）ルテニウム（II）スチレン錯体において，スチレンとホフィンの芳香族環同士の間にはたらく特異的な edge-to-face 相互作用の存在を見いだしている。また，メタ位に置換基をもつスチレンの錯体において，その相互作用は置換基の影響を大きく受け，立体的に不利と考えられる異性体を最高で 95：5 の平衡比で優先させることを明らかにしている。

(4) ルテニウム（II）種のルイス酸的性質を利用した触媒反応との関連から，これまで報告例のないルテニウム－オレフィン結合の性質をスチレン錯体の相対安定性の検討により，はじめて評価している。その結果，ルテニウム種のルイス酸性が異常に低いことを明らかにしている。

(5) （キレートホスフィン）ルテニウム（II）スルフィド錯体において，硫黄上の立体反転とキレート環のコンホメーション変換との 2 つの立体化学的挙動を低温での NMR により解析し，より高い温度で起こる硫黄上の反転の凍結がキレート環上にキラリティーを誘起することを見いだしている。

(6) パラジウム（II）および白金（II）のテトラキスピラゾリルボレート錯体を合成し，構造について検討している。特に，π-アリル白金 2 核錯体の結晶中および溶液中での構造を詳細に検討し，コンホメーション異性体間の溶液中での素早い相互変換の存在を見いだしている。

以上のように本論文は，有機金属錯体における配位立体構造の制御に関して多くの知見を与えており，有機金属錯体を中間体とする立体選択的反応系を構築する上で有用な指針となるものである。また構造化学的にも重要な知見を与えている。よって，本論文は博士論文として価値あるものと認める。